Münster. 1929 № 30 Phil. Diss.

Chemie

# Beiträge zur Kenntnis der Säurestärke einiger Enole.

Mejdi Schawa
aus Gaza in Palästina.

1925

Chemie

# Beiträge zur Kenntnis der Säurestärke einiger Enole.

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

vorgelegt von

Mejdi Schawa
aus Gaza in Palästina.

1929
Druck der Westfälischen Vereinsdruckerei, Aktien-Gesellschaft
Münster i. W.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 9. 1929.

Dekan: Herr Professor Dr. Karl Münscher

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Rudolf Schenck.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Vorkämpfer
der arabischen Unabhängigkeit
Abd-el-Krim.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555425_0060

# Beiträge zur Kenntnis der Säurestärke einiger Enole.

## I.

### Theoretischer Teil.

Im Laufe der letzten Jahrzehnte sind zahlreiche Kondensationen der verschiedenen Säureester mit Verbindungen, welche die Methylengruppe enthalten, mittels Natrium- und Kaliumaethylat ausgeführt worden. Die Produkte solcher Kondensationen sind Alkalisalze von Enolen. Ihre allgemeine Formel würde zu schreiben sein:

$$\begin{array}{l} R_1 - C - R_2 \\ \quad\quad\; \| \\ R_3 - C - OK \end{array}$$

Wenn manche Verbindungen, welche ebenfalls ungesättigt sind, sich unter diesen Versuchsbedingungen mit Säureestern nicht kondensieren lassen, so ist das nur so zu erklären, daß die Bildung dieser Verbindungen eine gewisse Trägheit besitzt, welche in manchen Fällen durch Zusätze bzw. Katalysatoren überwunden werden könnte. Es gibt aber auch Fälle, bei denen auch diese nichts helfen. Cyclopentadien z. B. ist eine ausgesprochen ungesättigte Verbindung, welche beim Kondensieren mit Säureestern unter Einwirkung von Kaliumaethylat ein Harz bildet, das nicht als eine einheitliche Verbindung anzusehen ist.

Bei der Kondensation von Benzoylcyanid mit Acetessigester unter Einwirkung von Kaliumaethylat ist der Niederschlag so gering, daß man eine Nebenreaktion der beiden Ausgangsstoffe während des Reaktionslaufes annehmen muß.

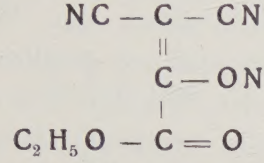
Diese Annahme wurde dadurch bestätigt, daß bei sorgfältiger Wiederholung derselben Kondensation die Ausbeute immer gleich war. Dieser geringe Niederschlag enthielt eine beträchtliche Menge Kaliumbenzoat, welches in Alkohol löslich ist und deshalb die Umkristallisation und Reinigung des Produktes erschwerte.

Es hat sich ferner gezeigt, daß einige Kondensationen z. B. von Fluoren mit Säureestern unter Einwirkung von Kaliumaethylat sich nur für die Darstellung der freien Verbindung eignen, während die Isolierung des Kaliumsalzes sich als unmöglich erwies. Dieses ist so hygroskopisch, daß es in wenigen Minuten an der Luft zerfließt. Diese Eigenschaft des Kaliumsalzes ist mit ziemlicher Sicherheit auf die geringe elektrolytische Dissoziation der ihm zu Grunde liegenden organischen Säure zurückzuführen.

Ganz anders ist das Verhalten der Kondensationsverbindungen, welche die Cyangruppe enthalten, deren Kaliumsalze stabil sind und sich ziemlich gut umkristallisieren lassen. Daraus kann man schließen, daß die ihnen entsprechenden freien Säuren stark elektrolytisch dissoziiert sein müssen. In der Tat sind sie das auf Grund der ausgeführten Messungen, welche deutlich gezeigt haben, daß sie stark sind; einige von ihnen sind stärker dissoziiert als die Essigsäure, sogar als die Ameisensäure.

Wir haben die Säurestärke aus der hydrolytischen Spaltung ihrer Kaliumsalze erschlossen. Während z. B. die $p_H$-Werte des Kaliumacetats 7,82, des Kaliumformiats 7,40 betragen, sind für das Kaliumsalz des Dicyan-oxy-acrylsäuremethylesters 7,09, für das Kaliumsalz der Phenylcyanbrenztraubensäure 7,23 usw. festgestellt worden. Diese Salze sind also weniger hydrolytisch gespalten als das der Essigsäure, die den Kaliumsalzen zugehörigen Säuren dem-

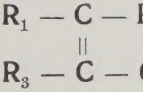
nach stärker als die Essigsäure. Damit steht die Beobachtung Pleugers[1]) im Einklang, daß das Natriumsalz:



aus Essigsäure umkristallisiert werden kann, ohne zerlegt zu werden. Ergänzend sei noch erwähnt: es sind nur einige Kondensationsprodukte, welche die Cyangruppe enthalten, gelb gefärbt, während die übrigen farblos sind; es wurden jedoch immer aus dem Filtrat mittels Äther weiße blätterartige Kristalle ausgefällt, die chemisch von dem ersten Produkt nicht zu unterscheiden, aber weniger rein waren als die ersten. Bei diesen, die in Wasser sehr löslich sind, mußte nur ein geeignetes, absolut wasserfreies Waschmittel verwendet werden.

Bei fast allen diesen Kondensationen haben die Forscher lediglich die freien Verbindungen dargestellt. Um die Kaliumsalze der leicht hydrolysierbaren Verbindungen zu erhalten, wurde immer metallisches Kalium angewandt. Alle in Frage kommenden Lösungsmittel mußten absolut wasserfrei sein.

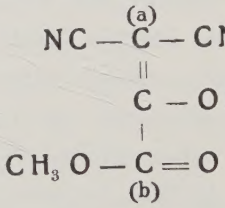
Meine Aufgabe bestand darin, nachdem ich die Kaliumsalze rein dargestellt hatte, die Hydrolyse derselben mit Hilfe von Indikatoren auf kolorimetrischem Wege zu messen und aus dieser Hydrolyse die Stärke der betreffenden freien Säuren festzustellen. Es hat nämlich ein großes Interesse, zu wissen, in welcher Weise die Säurestärke der Enole

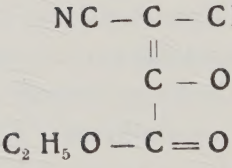


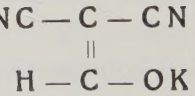
[1]) Dissertation Pleuger, Münster i. W., 1925.

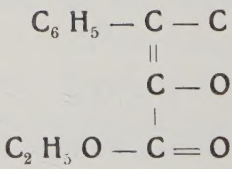
von der Art der $R_1$, $R_2$ und $R_3$ abhängt. Es sind von mir neun Verbindungen gemessen worden (s. unten!). Vergleicht man zuerst die $p_H$-Werte dieser neun Verbindungen miteinander, so ergibt sich klar und deutlich, daß der Unterschied in dem Grade der Hydrolyse bzw. in der Alkalität ziemlich groß ist; dies ist begründet, denn ordnet man die $p_H$-Werte dieser Kaliumverbindungen der Stärke nach, wie das hier geschehen ist:

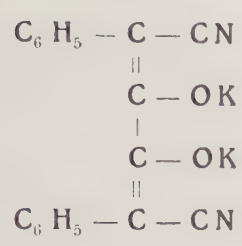
I.

1)  $p_H = 7{,}09$

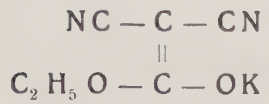
2)  $p_H = 7{,}13$

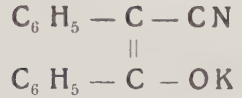
3)  $p_H = 7{,}13$

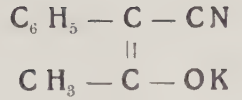
4)  $p_H = 7{,}23$

5)  $p_H = 7{,}38$

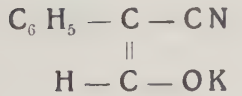
II.

6)  $p_H = 7{,}50$

7)  $p_H = 7{,}51$

8)  $p_H = 7{,}90$

III.

9)  $p_H = 7{,}91$

so heben sich drei Gruppen heraus, welche die Beziehungen, welche .zwischen der Konstitution dieser Verbindungen einerseits und ihrer Dissoziationskonstanten anderseits bestehen, erkennen lassen. Die $p_H$-Werte der Glieder der ersten Gruppe (1, 2, 3, 4) liegen fast völlig im Neutralgebiet, diejenigen der zweiten Gruppe (5, 6, 7) im schwach alkalischen Gebiet; und endlich diejenigen der dritten Gruppe (8, 9) im kräftiger alkalischen Gebiet. Aus den hohen $p_H$-

Werten der Glieder der dritten Gruppe z. B. sieht man deutlich, wie stark diese Salze hydrolysiert sind, woraus folgt, daß ihre freien Verbindungen schwächere Säuren als die Essigsäure sein müssen. Dies wurde bestätigt durch die Messung einer $^1/_{10}$-n Kaliumacetat- und $^1/_{10}$-n Kaliumformiatlösung (Indikator-Kresolrot). Diese beiden Lösungen dienten als Vergleichslösungen. Die $p_H$-Werte betrugen:

Für Kaliumacetatlösung = 7,82
„ „ -formiatlösung = 7,40

Die $p_H$-Werte der ersten Gruppe, auch das eine der zweiten Gruppe, sind kleiner als der $p_H$-Wert des Kaliumformiats und bedeutend kleiner als der des Kaliumacetats, die zugehörigen Säuren also stark. Die übrigen $p_H$-Werte der Glieder der zweiten Gruppe sind kleiner als der des Kaliumacetats. Bei den Gliedern der dritten Gruppe begegnen wir einer eigentümlichen Ausnahme, doch liegt das vielleicht an gewissen Besonderheiten der Konstitution, welche später noch erwähnt werden sollen. Daß die $p_H$-Werte der Glieder der ersten Gruppe im Neutralgebiet liegen, ist, wenn man die Konstitutionsverhältnisse in diesen Verbindungen berücksichtigt, verständlich. Wir sehen nämlich, daß diejengen Kaliumsalze am wenigsten hydrolysiert sind, deren Molekül am stärksten ungesättigt ist. Übrigens sind sämtliche doppelten und dreifachen Bindungen der Moleküle konjugiert, wodurch bekanntlich immer der ungesättigte Charakter verstärkt wird. Bei Nr. 1 der Gruppe I ist das Kohlenstoffatom (a) mit zwei Cyangruppen verbunden, das Kohlenstoffatom b besitzt die C=O-Gruppe, die bekanntlich die Dissoziation organischer Säuren oft verstärkt. Beispiel: Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ ist eine viel stärkere Säure, als Essigsäure. Enthält das Kohlen-

stoffatom (a) eine Cyan- und gleichzeitig eine Phenylgruppe, wie z. B. bei den Verbindungen Nr. 7, 8, 9, so wird der saure Charakter etwas abgeschwächt, vielleicht, weil die Phenylgruppe weniger ungesättigt ist, als die Cyangruppe. Allgemein scheinen die Enole um so stärkere Säuren zu sein, je ungesättigter die Gruppen sind, die an den Kohlenstoffatomen (a) und (b) haften. Nach D. Vorländer[2]) lassen sich die meisten organischen Säuren durch folgendes Schema ausdrücken:

$$\underset{1\ 2\ 3\ 4}{H\,E\cdot E:E}$$

in dem E irgendein Nichtmetall bedeutet. Die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms hängt nun ab von dem ungesättigten Zustand der Atome 3 und 4. In unserem Falle sind das die Kohlenstoffatome (a) und (b), deren ungesättigter Zustand durch die Substitution verstärkt wird. Verbindung Nr. 2 und Nr. 3 sind ähnlich konstituiert, sie unterscheiden sich nur dadurch, daß die eine Verbindung eine Methyl-, die andere eine Aethylgruppe enthält. Ebenso unterscheiden sich Verbindung 8 und 9 nur durch eine Aethylgruppe. Es ist daher verständlich, daß die beiden Verbindungspaare in ihren $p_H$ nahezu übereinstimmen.

---

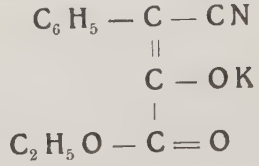
[2]) B. 34, 1632, 1637 (1901); A. 320, 66, 99 (1901). Referiert v.: F. Henrich, Theorien der organischen Chemie, 5. Aufl. S. 78, 79 (1924).

II.

# Experimenteller Teil.

## A.

## Darstellung des Kaliumsalzes des Phenylcyanbrenztraubensäure-Aethylesters:



Erlenmeyer jun.[3]) ließ als erster Natriumaethylat auf Oxalester und Benzylcyanid einwirken. Er erhielt dabei das Natriumsalz des Phenylcyanbrenztraubensäureesters. Ohne das Natriumsalz zu isolieren, setzte er sofort durch Ansäuren der wässerigen Lösung den Phenylcyanbrenztraubensäureester in Freiheit. Da es mir aber darauf ankam, das Kaliumsalz des Esters darzustellen, nahm ich Kaliumaethylat als Kondensationsmittel. Zur Darstellung des Kaliumaethylats wurden 21,5 gr möglichst oxydfreies Kalium unter absol. Xylol auf dem Wasserbade geschmolzen. Durch Umschütteln des Kolbens bis zum Erkalten wurde das Kalium fein gepulvert. Das Xylol wurde darauf dekantiert, durch wiederholtes Spülen mit absol. Äther entfernt und dann durch absol. Äther ersetzt. Unter stetigem Rühren mit einem Elektromotor wurden dann nach und nach zu der ätherischen Suspension von Kalium 25 gr absol. Aethylalkohol in 200 ccm absol. Äther gelöst gegeben. Das

[3]) B. 22, 1483 (1889).

Rühren wurde fortgesetzt, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Auf diese Weise wurde fein verteiltes alkoholfreies Kaliumaethylat erhalten. Zu der ätherischen Suspension von Aethylat wurde dann unter stetigem Rühren langsam eine Lösung von 80 gr absol. und wasserfreiem Oxalsäureaethylester und 58 gr trockenem Benzylcyanid in absol. Äther gelöst gegeben. Es entstand sofort ein dicker gelber Niederschlag des Kondensationsproduktes. Nach etwa einer Stunde wurde der Niederschlag abfiltriert und zur Entfernung des Benzylcyanides und Esters mit absol. Äther gewaschen. Nach dem Trocknen wurden 109 gr des ziemlich sauberen Reaktionsproduktes gewogen. Ausbeute 85,5 %. Aus einem Gemisch gleicher Teile absol. Alkohols und Äthers wurde die Substanz umkristallisiert. Die Analyse des Körpers auf Kalium ergab folgende Werte:

| | | |
|---|---|---|
| 0,1200, | 0,1900 gr | Substanz : |
| 0,0410, | 0,0650 gr | $K_2SO_4$ |
| $C_{12}$ | $H_{10}$ | $NO_3K$ |
| Ber. K | | 15,33 % |
| Gef. „ | 15,32 % | 15,35 % |

**Darstellung des Kaliumsalzes von Cyanbenzylphenylketon (oder) Cyandesoxybenzoin:**

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - CN \\ \| \\ C_6H_5 - C - OK \end{array}$$

Walter und Schickler[4]) stellten das Cyanbenzylphenylketon dar, indem sie Benylcyanid auf Benzoesäureaethylester unter Einwirkung von Natriumaethylat in aetherischer Lösung einwirken ließen. Ohne Isolierung der gelatinösen Masse wurde die freie Verbindung durch Ansäuren dar-

---

[4]) Jour. f. pr. Chemie 55, 308 (1897).

gestellt. Um das Kaliumsalz dieser Verbindung zu erhalten, wurde aus 21,5 gr Kalium und 25 gr absol. Alkohol zunächst das Kaliumaethylat dargestellt. Zu dem Aethylat wurde dann tropfenweise 82,5 gr reiner, wasserfreier Benzoesäureaethylester und 58 gr ebenfalls wasserfreies Benzylcyanid, in absol. Aether gelöst, hinzugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde erst nach 12 Stunden abfiltriert und zur Entfernung von unverbrauchtem Benzylcyanid mit absol. Aether gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute des Kondensationsproduktes betrug 69,5 %. Da die Verbindung in Wasser sehr löslich ist, wurde sie aus absol. Methylalkohol umkristallisiert. Die Analyse der Verbindung auf Kalium ergab folgende Werte:

0,1200, 0,1480 gr Substanz :
0,0400, 0,0500 gr $K_2SO_4$

| $C_{15}$ | $H_{10}$ | NOK |
|---|---|---|
| Ber. K | | 15,09 % |
| Gef. „ | 14,96 % | 15,20 % |

**Darstellung des Kaliumsalzes von Oxymethylenbenzylcyanid:**

$$C_6H_5 - C - CN$$
$$\parallel$$
$$H - C - OK$$

Das Oxymethylenbenzylcyanid wurde von Walter und Schickler[5]) dargestellt, indem sie Benzylcyanid auf getrockneten Ameisensäureaethylester bei Gegenwart von vollständig wasser- und alkoholfreiem Natriumaethylat einwirken ließen.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes wurde ein Gemisch von 41 gr Ameisensäureester und 58 gr Benzylcyanid in

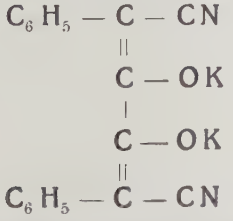
[5]) Jour. f. pr. Chemie 55, 331 (1897).

absol. Aether langsam und portionsweise zu Kaliumaethylat, [welches wie bei den vorigen Präparaten dargestellt wurde] hinzugegeben. Da sich die Mischung bei jedesmaligem Einwirken der beiden Ausgangsstoffe erhitzte und deshalb ein kurzes Aufkochen des Aethers stattfand, so wurde während der ganzen Operation gekühlt. Bei langsamem Verlauf der Reaktion ist der Niederschlag kristallinisch, sonst ist er flockig. Der entstandene, grauweiße Niederschlag wurde 24 Stunden stehen gelassen, dann abfiltriert, mehrmals mit absol. Aether gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 82 %. Das in Wasser leicht lösliche Salz wurde aus absol. Alkohol umkristallisiert. Die Analyse dieser Substanz ergab folgende Werte:

0,2500, 0,1200 gr Substanz :
0,1201, 0,0572 gr $K_2SO_4$

| $C_9$ | $H_6$ | NOK |
|---|---|---|
| Ber. K | | 21,35 % |
| Gef. „ | 21,55 % | 21,40 % |

**Darstellung des Kaliumsalzes von Diphenylketipinsäurenitril (oder) Oxalylbisbenzylcyanid:**



Volhard[6]) stellte das Diphenylketipinsäurenitril dar, indem er ein mol Oxalester auf 2 mol Benzylcyanid bei Gegenwart von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung einwirken ließ.

[6]) A. 282, 9 (1894).

Das Kaliumsalz dieser Verbindung wurde in folgender Weise dargestellt: 9,77 gr K wurden in 300 ccm absol. Alkohol eingetragen. Nach dem Erkalten wurden 36,5 gr Oxalsäureaethylester und 60 gr (etwas mehr als ein ½ mol) Benzylcyanid hinzugegeben. Nach dem sich das Gemisch anfänglich erwärmt hatte, entstand bald ein Niederschlag, so daß nach kurzer Zeit das Gemisch erstarrte; es wurde abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 70 %. Das Produkt wurde aus 96 %igem Alkohol umkristallisiert. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1250, 0,0950 gr Substanz:
0,0600, 0,0460 gr $K_2SO_4$

$C_{18}H_{10}N_2O_2K_2$

| | | |
|---|---|---|
| Ber. K | | 21,47 % |
| Gef. „ | 21,54 % | 21,73 % |

**Darstellung des Kaliumsalzes von Acetobenzylcyanid:**

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 - & C & - CN \\ & \| & \\ CH_3 & C & - OK \end{array}$$

Die Synthese des Acetobenzylcyanids wurde von Walter und Schickler [7]) ausgeführt; sie ließen nach den angeführten Methoden ein Mol Eessigester bei Gegenwart von Natriumaethylat in alkoholischer Lösung einwirken, dabei erhielten sie erst das Natriumsalz dieser Verbindung, welches nicht isoliert wurde.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes wurde zunächst das Kaliumaethylat dargestellt. Zu der Lösung des Aethylats wurde das Gemisch von 44 gr trocknem Essigester und 58,95 gr Benzylcyanid hinzugefügt. Der sofort entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Aus einem

[7]) Jour. f. pr. Chemie 55, 344 (1897).

Gemisch gleicher Teile von Methylalkohol und Aether ließ sich der Körper umkristallisieren. Die Ausbeute betrug 65%. Die Analyse ergab:

0,1310, 0,1090 gr Substanz :
0,0576, 0,0476 gr $K_2SO_4$

| $C_{10}$ | $H_8$ | N O K |
|---|---|---|
| Ber. K | | 19,83% |
| Gef. „ | 19,73% | 19,59% |

B.

## Die Messungen.

Die Messungen sämtlicher in Frage kommenden Salze wurden auf kolorimetrischem Wege mit Hilfe von Indikatoren nach Sörensen ausgeführt. Da die $p_H$-Werte der zu messenden Salze, wie vorher schon angenommen, meistens im Neutralitätsgebiet liegen, so wurden als Standardlösungen nur primäre und sekundäre Phosphatlösungen verwendet. Von den Indikatoren wurden nur solche gebraucht, welche ihren Farbumschlag zwischen $p_H$ 7,1—8,8 haben: meistens wurde das Kresolrot ($p_H = 7{,}1-8{,}8$) verwendet. In einigen Fällen das Phenolrot ($p_H = 6{,}8-8{,}4$). Beim ersten war die Umschlagsfarbe ein gut sichtbares Gelb, bei dem zweiten ein deutliches Zwiebelrot.

Bei der Messung der Salz-Lösungen wurde immer eine $^1/_{10}$ n-Lösung hergestellt und frisch gemessen, da bei längerem Stehen der Lösung eine Zersetzung stattfand, was die Resultate der Messung beeinträchtigte; deshalb wurden nur die Resultate der Messungen, welche innerhalb einer ¼ Stunde ausgeführt wurden, als zuverlässig angesehen; der

Unterschied ist nicht groß, aber überschreitet die Fehlergrenze. Auch die Menge der entnommenen Lösung hat einen bestimmten Einfluß auf die Resultate, indem dieselbe entweder die Farbe heller oder tiefer erscheinen läßt. Deshalb betrug die entnommene Menge der zu messenden Substanzlösung als auch die der Standardlösung immer 10 ccm.

Von den Indikatoren wurden jedesmal 3 aus einer Flasche gleichmäßig fließende Tropfen verwendet.

Da es zwei Salze gab, welche gelb gefärbt waren und deshalb auch ihre Lösungen gelb gefärbt, so konnten beide Lösungen auf dem gewöhnlichen Weg nicht gemessen werden. Deshalb wurden die Lösungen beider Salze mit Hilfe des Walpol'schen Prinzips (d. i. einem mehrlöchrigen Komparator) bestimmt, in dem in ein Reagensglas die gefärbte Lösung ohne Indikator, in ein zweites die Standardlösung mit dem betreffenden Indikator, in ein drittes die gefärbte Lösung mit Indikator und endlich in ein viertes die Standardlösung ohne Indikator. Die ersten beiden Reagensgläser wurden in die Löcher des Komparators einander gegenüber gestellt, die beiden anderen ebenso, nicht weit von den ersten beiden, dann wurden die vier Flüssigkeiten gegen das Licht gehalten und miteinander verglichen. Diese Methode war so sicher, als ob die Lösungen von vornherein farblos wären und dieselben auf dem gewöhnlichen Wege gemessen worden wären. Auch das Kobaltglas leistete hierbei gute Dienste.

Ein wichtiger Punkt ist noch der, daß bei den Messungen die Beschaffenheit der Reagensgläser eine Rolle spielte; die Gläser müssen gleich groß sein und vor allen Dingen genau das gleiche Lumen besitzen, sonst werden die Resultate trotz sorgfältiger Ausführung nicht richtig.

## C.

## Die Resultate der Messungen.

### 1. Das Kaliumsalz des Phenylcyanbrenztraubensäure-Aethylesters:

Es wurde eine $^1/_{10}$ n-Lösung von der gelbgefärbten Substanz hergestellt, indem 1,2750 gr Substanz in 50 ccm $CO_2$-freiem Wasser gelöst wurden. Von dieser Lösung wurden zweimal je 10 ccm abpipettiert und die eine Lösung von den beiden mit 3 Tropfen des Indikators Kresolrot versetzt, dann geschüttelt. Von den Standardlösungen wurden auch zweimal je 10 ccm genommen. Das Gemisch der beiden Pufferlösungen bestand aus 7,5 ccm sek. Phosphat und 2,5 ccm primär. Phosphat, dann wurde der Inhalt des einen Gemisches mit demselben Indikator versetzt. Nun wurden diese vier Flüssigkeiten mittels des Komparators miteinander verglichen. Die $p_H$-Werte dieser Kaliumsalzlösung betrug demnach:

**7,23.**

### 2. Das Kaliumsalz des Cyandesoxybenzoins:

Von dem Salz wurden 1,2955 gr Subst. in 50 ccm Wasser gelöst. Dieser $^1/_{10}$ n-Lösung wurden 10 ccm entnommen, und mit dem Indikator Phenolrot ($p_H = 6{,}8 - 8{,}4$) versetzt. Es wurden dann 10 ccm aus einem Standardlösungsgemisch, welches aus 8,5 ccm sek. — und 1,5 ccm primär. Phosphat bestand, in ein Reagensglas gefüllt und mit demselben Indikator versetzt. Beim Vergleichen der beiden Lösungen ergab sich als $p_H$-Wert für diese Substanz:

**7,51.**

**3. Das Kaliumsalz des Oxymethylenbenzylcyanids:**

Es wurden 0,9155 gr Subst. in 50 ccm Wasser gelöst. Das Wasser war $CO_2$-frei. Von dieser Lösung wurden 10 ccm verwendet und mit dem Indikator Phenolrot versetzt. Ferner wurden 10 ccm eines Gemisches von 9,3 ccm sek. Phosphat und 0,7 ccm primär. Phosphat mit demselben Indikator versetzt. Aus den beiden gleichen Farbumschlägen ergab sich für diese Substanz ein $p_H$-Wert von:

**7,91.**

**4. Das Kaliumsalz des Diphenylketipinsäurenitrils:**

1,8210 gr der Substanzlösung wurden in 50 ccm Wasser gelöst. Die Messung dieser Lösung wurde so genau ausgeführt, wie bei Nr. 1. Als Indikator wurde Kresolrot verwendet. Die Vergleichslösung des Gemisches bestand aus 8 ccm sek. Phosphat und 2 ccm primär. Phosphat. Aus den Farbumschlägen und Vergleichen im Komparator ergab sich ein $p_H$-Wert von:

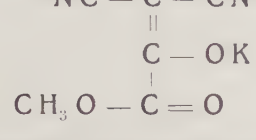
**7,38.**

**5. Das Kaliumsalz des Acetobenzylcyanids:**

0,9855 gr Subst. wurden in 50 ccm Wasser gelöst. 10 ccm der farblosen Lösung wurden mit Kresolrot versetzt. Das Gemisch der beiden Standardlösungen betrug 9,6 ccm sek. = und 0,4 ccm primär. Phosphat; beim Versetzen dieser Lösung mit demselben Indikator und Vergleichen mit der Substanzlösung, deren Farbumschlag der anderen identisch war, ergab sich folgender $p_H$-Wert:

**7,90.**

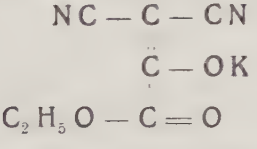
6.[8]) **Das Kaliumsalz des Dicyan-oxy-acrylsäuremethylesters:**



0,9010 gr Subst. wurden in 50 ccm Wasser gelöst. Von der $^1/_{10}$ n-Lösung wurden 10 ccm verwendet und mit Kresolrot versetzt. Das Gemisch der Phosphatlösung bestand aus 6,6 ccm sek. — und 3,4 ccm primär. Phosphat. Bei der Identität beider Farbumschläge war per $p_H$-Wert dieser Kaliumsalz-Lösung:

**7,09.**

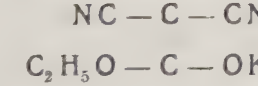
**7. Das Kaliumsalz des Dicyan-oxy-acrylsäureaethylesters:**



1,0205 gr der Substanzlösung wurden in 50 ccm Wasser gelöst, mit Kresolrot versetzt und mit dem Gemisch der Phosphatlösung, das aus 7 ccm sek. — und 3 ccm primär. Phosphat bestand, verglichen. Der $p_H$-Wert für diese Substanz betrug:

**7,13.**

**8. Das Kaliumsalz des Oxyaethoxymethylen-Malonitrils:**



0,4402 gr Subst. wurden in 25 ccm Wasser gelöst. 10 ccm davon wurden mit Kresolrot versetzt und mit dem Gemisch

---

[8]) Diese Präparate 6—9 sind mir, um sie zu messen, zur Verfügung gestellt.

der Phosphatlösung, welches aus 8,5 ccm sk. — und 1,5 primär. Phosphat bestand, verglichen. Es wurde der folgende $p_H$-Wert für diese Verbindung ermittelt:

**7,50.**

**9. Das Kaliumsalz des Oxymethylen-Malonitrils:**

$$NC - C - CN$$
$$\parallel$$
$$H - C - OK$$

0,6605 gr Subst. wurden in 50 ccm Wasser gelöst. Beim Versetzen einer 10 ccm von dieser Lösung mit Kresolrot und Vergleichen derselben Lösung mit einer Mischung, die aus 7 ccm sek. — und 3 ccm primär. Phosphat bestand, wurde aus den beiden einander gleichen Farbumschlägen der folgende $p_H$-Wert gefunden:

**7,13.**

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W. ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer,

**Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Schenck**

unter dessen Leitung die Arbeit entstand und durchgeführt wurde, für seine jederzeit bereite Unterstützung und für die mannigfachen Anregungen meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso bin ich ihm für das Wohlwollen, das er mir während meines ganzen Studiums stets in vornehmster Weise entgegenbrachte, zu innigem Dank verpflichtet.

# Lebenslauf.

Am 15. 2. 1898 wurde ich als Sohn des inzwischen verstorbenen Schriftstellers Abd-el-Kader Schawa zu Gaza, Palästina geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule war ich von 1907 bis 1917 Schüler des arabischen Gymnasiums zu Homs in Nordsyrien, wo ich am 15. Februar 1917 die Reifeprüfung bestand. Von 1922 ab lernte ich an der Berliner Universität die deutsche Sprache. Gleichzeitig war ich Hörer der technischen Hochschule zu Charlottenburg. Im Jahre 1923 legte ich in der deutschen Sprache eine Prüfung ab, die ich bestand, und wurde dann ordentlicher Student der Universität Berlin, wo ich mich bis 1926 dem Studium der Chemie, Physik und Botanik widmete. Dieses setzte ich vom Wintersemester 1926—27 in Münster fort. Am 17. 2. 27 bestand ich das Verbandsvorexamen und am 11. 5. 28 das Hauptexamen.